

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07290643 A**

(43) Date of publication of application: **07.11.95**

(51) Int. Cl.

B32B 15/08
B21D 22/20
B21D 51/18
B21D 51/26
C08G 63/672
C08G 63/91
C08L 67/02
C09D167/02
/(C08L 67/02 , C08L 23:26)

(21) Application number: **06083056**

(22) Date of filing: **21.04.94**

(71) Applicant: **mitsui petrochem ind ltd**

(72) Inventor: **TAKAHASHI KOJI**
HIRAOKA TAKAYUKI
NIIMI KOJI

(54) **RESIN COATED METAL PANEL AND
DRAWN/SQUEEZED CAN OR DRAWN CAN
COMPOSED THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a resin coated metal panel coated with a resin excellent in drawing/squeezing or drawing moldability, the close adhesiveness with a metal panel and impact resistance, free from a pinhole and excellent in flavor properties and a drawn/squeezed can or drawn can formed from the resin coated metal panel.

CONSTITUTION: A resin coated metal panel consists of a metal panel and the resin compsn. film provided on the single surface or both surfaces of the metal panel and the resin compsn. film consists of 50-95 pts.wt. of a saturated polyester resin [A], 1-30 pts.wt. of a polyester elastomer [B] and 1-25 pts.wt. of an ionomer resin [C]. A drawn/squeezed can or drawn can is formed from the above mentioned resin coated metal panel.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-290643

(43) 公開日 平成7年 (1995) 11月7日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	1 0 4 A	7148-4F		
B 2 1 D 22/20	G	9346-4E		
51/18	G			
51/26	X			
C 0 8 G 63/672	NNG			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-83056	(71) 出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成6年 (1994) 4月21日	(72) 発明者	高 橋 浩 二 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(72) 発明者	平 岡 孝 之 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(72) 発明者	新 美 宏 二 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 樹脂被覆金属板、およびこれからなる絞りしごき缶または絞り缶

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、絞りしごきまたは絞り成形性に優れ、金属板との密着性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールがなく、フレーバー性に優れるなどの特性を有する樹脂が被覆された樹脂被覆金属板、およびこのような樹脂被覆金属板から形成された絞りしごき缶または絞り缶を提供する。

【構成】 本発明に係る樹脂被覆金属板は、金属板と、該金属板片面上または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、該樹脂組成物被膜は、[A] 飽和ポリエステル樹脂；50～95重量部と、[B] ポリエステルエラストマー；1～30重量部と、[C] アイオノマー樹脂；1～25重量部とからなることを特徴としている。本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、上記のような樹脂被覆金属板からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属板と、

該金属板片面上または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、

該樹脂組成物被膜は、[A] 飽和ポリエステル樹脂；50～95重量部と、[B] ポリエステルエラストマー；1～30重量部と、[C] アイオノマー樹脂；1～25重量部とからなることを特徴とする樹脂被覆金属板。

【請求項2】前記[B] ポリエステルエラストマーは、

[B-1] (i) テレフタル酸を50モル%以上含有するジカルボン酸成分と、炭素数2～10のアルキレングリコールとから誘導される芳香族ポリエステルセグメントと、(ii) 分子量が300～6000のポリ（アルキレン

$$\frac{[B] + [C]}{[A] + [B] + [C]} \quad (\text{重量比}) \text{ が } 0.05 \sim 0.90 \text{ となる量で含まれて}$$

いることを特徴とする請求項1に記載の樹脂被覆金属板。

【請求項4】前記[C] アイオノマー樹脂は、エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部が1価または2価の金属陽イオンで中和されたイオン性塩であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂被覆金属板。

【請求項5】金属板が、鋼板あるいはアルミニウム板であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂被覆金属板。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の樹脂被覆金属板を、樹脂被膜面が内面側になるように絞りしごき成形または絞り成形してなる絞りしごき缶または絞り缶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、樹脂被覆金属板およびこれからなる絞りしごき缶または絞り缶に関し、さらに詳しくは特定の樹脂組成物が被覆されてなる樹脂被膜金属板およびこれからなる絞りしごき缶または絞り缶に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より、ブリキ板などの鋼板あるいはアルミニウム板を絞りしごき加工または絞り加工して得られる絞りしごき缶（以下D I缶という）または絞り缶（以下DRD缶という）は、継ぎ目がなく諸物性に優れており、広く用いられている。

【0003】このようなD I缶およびDRD缶などには、金属板からの金属溶出による味の低下、フレーバーの低下、内容物の変質およびピンホールの発生などを防止するために、缶内面側に樹脂層を設けることがある。このような缶内面側に樹脂層が設けられた缶およびこれを形成しうる樹脂被覆金属板としては、たとえば特開昭51-130647号公報には、飽和ポリエステル層で

オキサイド）グリコールからなるポリエーテルセグメントとからなるポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体であるか、または

[B-1] (i) テレフタル酸を50モル%以上含有するジカルボン酸成分と、炭素数2～10のアルキレングリコールとから誘導される芳香族ポリエステルセグメントと、(iii) 脂肪族ジカルボン酸成分と、炭素数2～10のアルキレングリコールとから誘導される脂肪族ポリエステルセグメントとからなるポリエステル・ポリエステルブロック共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂被覆金属板。

【請求項3】前記の[A]、[B] および[C] は、【数1】

被覆された鋼板およびこれから得られる容器が提案されている。また特開平1-180336号公報には、ポリブチレンテレフタレート層で被覆された鋼板が提案されており、特開平1-192545号公報、特開平2-57339号公報、特開平3-10835号公報には、特定の飽和共重合ポリエステル層で被覆された鋼板およびこれから得られる容器が提案されている。

【0004】ところで、絞りしごき缶用鋼板に用いられる被覆用樹脂には、絞りしごき加工および絞り加工に追従しうる優れた成形性が要求されると共に、鋼板から剥離しないような優れた密着性が要求される。さらにこの樹脂には、打缶時、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐えられるような優れた耐衝撃性が要求される。また、保存時に腐食の原因となるピンホールがないとともに、飲料の味に影響を及ぼさないすなわちフレーバー性に優れることなどの特性が要求される。

【0005】しかしながら従来の缶用鋼板に被覆される樹脂は、このような要求を必ずしも満足するものではなかった。たとえば、絞りしごき加工または絞り加工時に樹脂被膜中にピンホールを生じることがあった。また製缶後、乾燥、印刷、焼き付け等の工程において加熱された缶は、耐衝撃性が低下することがあった。

【0006】従来このような飽和ポリエステル樹脂の衝撃強度を改善するために、一般的に、飽和ポリエステル樹脂に、ポリカーボネート、マレイン酸変性エチレンプロピレンランダム共重合体などをそれぞれブレンドする方法が知られている。しかしこれらの樹脂ブレンド物は、いずれもアニール処理を行うと堅く、脆くなってしまい、衝撃強度が充分とはいえない。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、絞りしごきまたは絞り成形性に優れ、金属板との密着性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールがなく、フレーバー性に優れる

などの特性を有する樹脂が被覆された樹脂被覆金属板、およびこのような樹脂被覆金属板から形成された絞りしごき缶または絞り缶を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係る樹脂被覆金属板は、金属板と、該金属板片面上または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、該樹脂組成物被膜は、

$$\frac{[B] + [C]}{[A] + [B] + [C]} \quad (\text{重量比}) \text{ が } 0.05 \sim 0.30 \text{ となる量で含まれて}$$

【0011】いることが好ましい。本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、上記のような樹脂被覆金属板からなる。

【0012】

【発明の具体的説明】以下に本発明に係る樹脂被覆金属板、およびこのような樹脂被覆金属板から形成された絞りしごき缶または絞り缶について説明する。

【0013】本発明に係る樹脂被覆金属板は、金属板と、この金属板片面上または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなる。本発明では、金属板として、一般的に缶用途に用いられている従来公知の金属が広く用いられ、具体的に、表面が公知の方法でSn（錫）メッキされた鋼板（ブリキ）、錫無し鋼板（ティンフリースチール、電解クロム酸処理鋼板）あるいはアルミニウム板などが用いられる。

【0014】この金属板は、厚さが、通常0.01～5mm、好ましくは0.1～2mmである。この金属板片面上または両面上には、[A] 飽和ポリエステル樹脂と、[B] ポリエステルエラストマーと、[C] アイオノマー樹脂とからなる樹脂組成物が被覆されている。

【0015】[A] 飽和ポリエステル樹脂

本発明で用いられる[A] 飽和ポリエステルは、テレフタル酸またはそのエステル誘導体（例えば低級アルキルエステル、フェニルエステルなど）などのジカルボン酸と、エチレングリコールまたはそのエステル誘導体（例えばモノカルボン酸エステルエチレンオキサイドなど）などのジヒドロキシ化合物とから誘導される構成単位から形成されている。

【0016】この飽和ポリエステルは、他のジカルボン酸および/または他のジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を40モル%以下の量で含有していてもよい。テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、具体的に、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0017】これらのテレフタル酸以外のジカルボン酸は、そのエステル誘導体として用いてもよい。またエチ

リエステル樹脂；50～95重量部と、[B] ポリエステルエラストマー；1～30重量部と、[C] アイオノマー樹脂；1～25重量部とからなることを特徴としている。

【0009】これら[A]、[B] および[C]は、

【0010】

【数2】

レングリコール以外のジヒドロキシ化合物としては、具体的には、トリメチレングリコール（プロピレングリコール）、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどの脂肪族グリコール；シクロヘキサジメタノールなどの脂環族グリコール；ビスフェノール類、ヒドロキノ、2,2-ビス（4-β-ヒドロキシエトキシフェニル）プロパンなどの芳香族ジオール類などが挙げられる。

【0018】これらのジヒドロキシ化合物は、そのエステル誘導体として用いてもよい。また本発明で用いられる[A] 飽和ポリエステル樹脂は、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から誘導される構成単位を少量、たとえば2モル%以下の量で含んでいてもよい。

【0019】このような[A] 飽和ポリエステル樹脂は、実質上線状であり、このことは該飽和ポリエステルが、o-クロロフェノールに溶解することによって確認される。本発明で用いられる飽和ポリエステル樹脂は、o-クロロフェノール中で25℃で測定した極限粘度[η]は、通常0.5～1.4dl/g、好ましくは0.5～1.3dl/g、さらに好ましくは0.6～1.2dl/gであることが望ましい。

【0020】このような極限粘度[η]を有する(a) 飽和ポリエステルは、熔融成形性および絞りしごき成形性に優れるとともに耐衝撃性などの機械的強度にも優れていて好ましい。

【0021】本発明で用いられる[A] 飽和ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度(Tg)が、通常50～120℃、好ましくは60～100℃であることが望ましい。この(a) 飽和ポリエステル樹脂は、非晶性であっても結晶性であってもよく、結晶性である場合には、結晶融解温度(Tm)が、通常210～265℃、好ましくは220～260℃であり、低温結晶化温度(Tcc)が、通常110～210℃、好ましくは120～200℃であることが望ましい。

【0022】[B] ポリエステルエラストマー

本発明で用いられる[B] ポリエステルエラストマーとしては、従来公知のポリエステルエラストマーが制限されることなく用いられるが、このポリエステルエラストマーは、結晶性であって高融点を有するハードセグメントと、ソフトセグメントとを有する熱可塑性エラストマーであって、このハードセグメントが(i) 芳香族ポリエステルからなり、ソフトセグメントが(ii) ポリエーテルまたは(iii) 脂肪族ポリエステルからなる[B-1] ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体または[B-2] ポリエステル・ポリエステルブロック共重合体であることが望ましい。

【0023】このような[B-1] ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体または[B-2] ポリエステル・ポリエステルブロック共重合体は、(i) 芳香族ポリエステルと、(ii) ポリエーテルまたは(iii) 脂肪族ポリエステルとを、公知の方法により共縮合させて得られる。

【0024】本発明で用いられる[B-1] ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体または[B-2] ポリエステル・ポリエステルブロック共重合体を形成している(i) 芳香族ポリエステルセグメントは、芳香族ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とから誘導される構成単位からなっている。

【0025】芳香族ジカルボン酸としては、具体的に、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸などが挙げられる。これらは、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0026】またジヒドロキシ化合物としては、具体的に、エチレングリコール、トリメチレングリコール（プロピレングリコール）、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2-ジメチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどの脂肪族ジヒドロキシ化合物、p-キシレングリコールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族ジヒドロキシ化合物が挙げられる。これらは、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0027】(i) 芳香族ポリエステルセグメントは、テレフタル酸と1種のアルキレングリコールとのホモポリエステルであってもよく、ジカルボン酸成分とジヒドロキシ成分とのいずれか一方が2種以上からなるか、あるいは両成分がそれぞれ2種以上からなる共重合ポリエステルであってもよい。

【0028】本発明で用いられる[B-1] ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体および[B-2] ポリエステル・ポリエステルブロック共重合体を形成している(i) 芳香族ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸成分を100モル%とするときに、テレフタル酸を50モル%以上の量で含有するジカルボン酸成分と、炭素数2～10のアルキレングリコールからなるジヒドロキシ成分とから形成されていることが好ましい。

【0029】[B-1] ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体を形成する(ii) ポリエーテルセグメントは、分子量が300～6000のポリ（アルキレンオキサイド）グリコールから形成される。このようなポリ（アルキレンオキサイド）グリコールとしては、具体的に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどが挙げられる。

【0030】また[B-2] ポリエステル・ポリエステルブロック共重合体を形成する(iii) 脂肪族ポリエステルセグメントは、脂肪族ジカルボン酸成分と、炭素数2～10のアルキレングリコールとから誘導される構成単位からなる。

【0031】脂肪族ジカルボン酸としては、具体的に、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などが挙げられる。炭素数2～10のアルキレングリコールとしては、具体的には、上記に(i) 芳香族ポリエステルセグメントを形成するジヒドロキシ化合物として示したものが挙げられる。

【0032】[C] アイオノマー樹脂

本発明で用いられる[C] アイオノマー樹脂としては、従来公知のアイオノマー樹脂が広く用いられるが、このアイオノマー樹脂は、エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部が金属陽イオンで中和されたイオン性塩である。

【0033】この α 、 β -不飽和カルボン酸としては、炭素数3～8の不飽和カルボン酸、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノメチルエステルなどが挙げられる。

【0034】このようなエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基を中和する金属陽イオンとしては、具体的に、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} などの1～2価の金属陽イオンが挙げられる。また金属陽イオンで中和されていない残余のカルボキシル基の一部は、低級アルコールでエステル化されていてもよい。

【0035】本発明で用いられる[C] アイオノマー樹脂は、上述のようにエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体の金属塩であるが、金属塩を形成するためのエチレン・不飽和カルボン酸との共重合体は、エチレンから誘導される構成単位を、80～99モル%、好ましくは85～98モル%であり、不飽和カルボン酸から誘導される構成単位（カルボキシル基を有する構成単位）を1～20モル%、好ましくは2～15モル%の量で含有している。

【0036】本発明で用いられる[C] アイオノマー樹脂では、エチレンと不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部が、具体的には15～100%のカルボキシル基が中和されている。この中和

度は、好ましくは20～80%、さらに好ましくは30～70%であり、このような中和度の[C]アイオノマー樹脂から形成される組成物は、熔融押出性に優れている。

【0037】このような[C]アイオノマー樹脂としては、具体的には、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸との共重合体あるいはエチレンとマレイン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部がナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウムなどの1価または2価の金属イオンで中和されたアイオノマー樹脂が挙げられる。

【0038】これらのうち、エチレンとアクリル酸またはメタクリル酸の共重合体（カルボキシル基を有する構成単位が2～15モル%）中のカルボキシル基の30～70%が、Naなどの1価の金属イオンで中和されたものが好ましく用いられる。

【0039】これらアイオノマー樹脂としては、“ハイミラン”（商品名：三井デュポンポリケミカル社製）などの市販品を使用することができる。

樹脂組成物

本発明において、金属板上に被覆される樹脂組成物は、上記のような[A]飽和ポリエステル樹脂と[B]ポリエステルエラストマーと[C]アイオノマー樹脂との合計は100重量部としたときに、[A]飽和ポリエステル樹脂を50～95重量部、好ましくは60～90重量部の量で、[B]ポリエステルエラストマーを1～30重量部、好ましくは1～20重量部の量で、[C]アイオノマー樹脂を1～25重量部、好ましくは5～20重量部の量で含有している。

$$[A]、[B]、[C]の量比：\frac{[B]+[C]}{[A]+[B]+[C]} \quad (重量比)が$$

【0045】0.05～0.3好ましくは0.10～0.25であることが望ましい。なお上記で示される重量比が0.05未満であると、被膜は金属板に対する密着性、衝撃強度に劣ることがあり、一方0.3を超えるとフレーバー性が著しく低下することがあり、また押出成形時にゲルが発生することがある。

【0046】樹脂被覆金属板

本発明に係る樹脂被覆金属板は、上記のような樹脂組成物を金属板片面上または両面上に公知の複合材積層方法により被覆して製造することができ、被覆方法は特に限定されない。具体的には、たとえば下記のように行われる。

【0047】(1) [A]飽和ポリエステル樹脂と[B]ポリエステルエラストマーと[C]アイオノマー樹脂とを、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V形ブレンダーなどにより混合した後、さらに押出機、ニーダーバンバリーミキサーなどで熔融混合し、次いで先端

【0040】[A]飽和ポリエステル樹脂と[B]ポリエステルエラストマーと[C]アイオノマー樹脂とを上記のような量で含有する樹脂組成物からなる被膜は、耐衝撃性に優れるとともに金属板への密着性に優れ、押し出し成形および絞りしごきまたは絞り加工に追従しうる優れた成形性を示し、絞りしごきまたは絞り加工後にピンホールのない均一な被膜を形成する。

【0041】なお上記のような各成分からなる樹脂組成物において、[B]ポリエステルエラストマーの量が1重量部未満であると、[A]飽和ポリエステル樹脂と[C]アイオノマー樹脂とが十分に相溶しないため、ピンホール、ゲルなどが発生した被膜が形成されることがあり、また被膜の衝撃強度が不十分なことがある。一方[B]ポリエステルエラストマーの量が30重量部を超えると、ピンホールを生じることなく樹脂被膜を形成することができるが、フレーバー性が著しく低下してしまう。

【0042】また[C]アイオノマー樹脂の量が1重量部未満であると、金属板との密着性に劣り、耐衝撃強度にも劣る被膜が形成されることがある。一方[C]アイオノマー樹脂の量が25重量部を超えると、他の成分との相溶性が低下してしまい、また押出成形時にサージングが発生してしまうので、均一膜厚のフィルムが形成されにくい。

【0043】本発明において、金属板上に被覆される樹脂組成物は、上記のような量の各成分[A]、[B]および[C]から形成されているが、特に

【0044】

【数3】

にTダイを有する押出機あるいはギヤーポンプで定量的に押し出すことにより金属板上に被覆することができる。

【0048】(2) [A]飽和ポリエステル樹脂と[B]ポリエステルエラストマーと[C]アイオノマー樹脂とを、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V形ブレンダーなどにより混合した後、直接Tダイを有する押出機あるいはギヤーポンプで定量的に押し出すことにより金属板上に被覆することもできる。

【0049】(3) [A]飽和ポリエステル樹脂と[B]ポリエステルエラストマーと[C]アイオノマー樹脂とからなる樹脂組成物を一旦フィルムにした後、このフィルムと金属板と貼り合わせてもよい。

【0050】上記のような樹脂組成物を金属板に被覆する際には、押出機から熔融状態で押し出されて金属板上に被覆された樹脂組成物は、急冷して樹脂組成物の結晶化を防止することが好ましい。

【0051】このように被覆された樹脂組成物層の厚さは、通常5～500 μ m、好ましくは10～100 μ m、特に好ましくは20～60 μ mであることが望ましい。本発明に係る樹脂被覆金属板は、上記のように金属板と、この片面上または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、優れた耐衝撃性を有するとともに絞りしごきおよび絞り成形性などの成形性に優れ、成形時に被膜中にピンホールを生じることなく均一に加工される。またこの樹脂組成物は、金属板との密着性にも優れ、成形時の加工追従性に優れるため、外観に優れた缶が得られる。

【0052】本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、上記のような樹脂被覆鋼板が、樹脂組成物被膜が内面側になるように絞りしごき加工または絞り加工されて形成される。

【0053】絞りしごき缶（D I缶）または絞り缶（D R D缶）を製造する方法は、公知の各種の方法が採用できる。最も一般的な方法としては、樹脂被覆鋼板をしごきポンチを用いて一段階もしくは数段階しごき加工することにより製造することができる。

【0054】たとえば、絞りしごき加工は、下記のような条件下に行うことができる。

プランク径 …120～150mm

絞り条件 …1段階絞り比 $H/D=20\sim40/70\sim95\text{mm}\phi$

2段階絞り比 $H/D=30\sim60/50\sim80\text{mm}\phi$

絞りしごき径…3段アイアニング 50～80mm ϕ

総しごき率 …60～80%

【0055】

【発明の効果】本発明に係る樹脂被覆金属板は、樹脂と金属板との密着性に優れており、絞りしごき成形性または絞り成形性に優れ、成形加工時の樹脂の追従性に優れており、外観に優れた缶を形成しうる。

【0056】また本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、打缶、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得る優れた耐衝撃性を有しており、製缶後、乾燥、印刷、焼き付けなどの工程において加熱されても、優れた耐衝撃性を保持している。

【0057】本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、ピンホールがなく、内容物の長期保存性に優れるとともに内容物の香り、フレーバー性などの保存性にも優れている。

【0058】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0059】

【実施例1～13】表1に示すような飽和ポリエステル樹脂と、ポリエステルエラストマーと、アイオノマー樹脂とを、表1に示す量で押出機に供給し、樹脂組成物を

得た。

【0060】両面に片面あたり2.8g/m²のSnめっきが施された鋼板（板厚み0.30mm、硬度T-1相当）の片面のSnめっき層上に、上記のような樹脂組成物を、押出Tダイを用いて30 μ mの厚みで被覆した。このときのTダイでの樹脂溶解温度は265～300℃であり、被覆時の鋼板温度は、150～200℃であった。またTダイで樹脂が被覆された鋼板は、10秒以内に100℃以下まで急冷した。

10 【0061】原料としての飽和ポリエステル樹脂の固有粘度 [dl/g] と、この飽和ポリエステル樹脂とポリエステルエラストマーとアイオノマー樹脂とからなる樹脂組成物のTg（ガラス転移温度）、Tm（融点）、Tcc（低温結晶化温度）、QTcc（冷却結晶化熱量）、QTm（融解熱量）を、表1中に示す。

【0062】なおTg、Tm、Tcc、QTcc、QTmは、示差熱分析計（Perkin Elmer-7型）を用いて10℃/分の昇温速度で測定した。冷結晶化熱量 [J/g] は、示差熱分析計（Perkin Elmer-7型）を用いて10℃/分の昇温速度で測定したときに観察される結晶化による発熱量であり、融解熱量 [J/g] は示差熱分析計（Perkin Elmer-7型）を用いて10℃/分の昇温速度で測定したときに観察される樹脂の融解による吸熱量である。

【0063】このようにして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、缶内面が樹脂被覆面となるようにして下記のような成形条件で、絞りしごき加工を行って絞りしごき缶（D I缶）を製造した。得られたD I缶の内面を洗浄し、210℃のオープン中で約2分間乾燥した。さらに缶外面に塗装、焼き付けを行なった。

【0064】＜成形条件＞

1. 絞りしごき加工直前の樹脂温度：常温

2. プランク径：137mm

3. 絞り条件：1段階絞り比 $H/D=33/86\text{mm}\phi$

2段階絞り比 $H/D=50/65\text{mm}\phi$

4. しごきポンチ径：3段アイアニング65.5mm ϕ

5. 総しごき率：70.5%

得られたD I缶について、下記のようなピンホール試験、耐衝撃性試験、密着性試験、フレーバー性評価、押出ラミネート成形性評価を行った。結果を表2に示す。

40 【0065】＜缶内面（樹脂被覆面）のピンホール試験＞得られたD I缶について、以下のような硫酸銅試験を行ってピンホールの有無を試験した。

【0066】缶の中に硫酸20g/リットル、硫酸銅（CuSO₄・7H₂O）50g/リットルを含むCuの化学メッキ液を入れて10分間放置し、液を除去、水洗した後、析出したCuを観察した。缶内面の樹脂層に欠如（ピンホール）があれば、欠如部から鉄が溶出して、Cuが置換メッキされる。

50 【0067】＜樹脂組成物被膜の耐衝撃性の評価＞

(i) 衝撃後電流試験

製缶後に、乾燥、印刷、焼き付け工程などにより缶が加熱される状態を想定して、以下のように樹脂被覆鋼板を加熱した後、衝撃後電流試験を行った。

【0068】樹脂被覆鋼板を210℃、10分のオーブンで加熱した後、常温まで冷却し、樹脂組成物を被覆していない鋼板側から30cmの高さから2.0kgの鉄球を落とした。凸状に膨らんだ側が上面となるように鋼板を底面にして、鋼板の端に柔らかいゴム状の樹脂で壁を形成した後、凸状に膨らんだ側に1.0%食塩水を入れ、鋼板を陽極とし、膨らみの近くに設置した白金を陰極として+6Vの電圧をかけたときに流れる電流値(mA)を測定した。

【0069】(ii)密着性試験

缶内面被覆樹脂のSnめっき鋼板への密着性は次のように評価した。常温の樹脂被覆鋼板を、クエン酸1.5重量%、食塩1.5重量%水溶液(UCC液)に24時間浸した後、フィルムのはがれた長さを測定し、その長さ(mm)で評価した。

【0070】0.0mmを◎とし、0.0~0.5を○とし、0.5~2.0を△とし、2.0~を×とした。
 <フレーバー性の評価>上記のようにして得られたDI缶に、5%エタノール、20ppmリモネン溶液を充填し、20℃で、10分間放置した。リモネンのフィルムへの吸着量を上層がホモポリエチレンテレフタレートで

形成されているときを100として比較した。フレーバー性の評価基準は下記のとおりである。

【0071】○ … 70未満

△ … 70以上100未満

× … 100以上

<押出ラミネート成形性の評価>上記のように樹脂組成物をTダイ押出ラミネート(樹脂温度265~300℃)した際の、成形性について評価した。

【0072】○ … 問題なく成形可能

10 × … ゲル、ブツが発生する。または押出状態が幅方向で安定しない(サージング)。

【0073】

【比較例1~4】実施例において、表1に示すような樹脂組成物に代えた以外は、実施例と同様にして樹脂被覆鋼板を得た。原料としての飽和ポリエステル樹脂の固有粘度[dl/g]と、樹脂組成物のT_g、T_m、T_c、Q、T_c、Q、T_mを、表1に示す。

【0074】こうして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、実施例1と同様にして缶内面が樹脂被覆面となるようにしてそれぞれ絞りしごき加工して、絞りしごき缶(DI缶)を製造した。得られたDI缶について、実施例1と同様にして試験、評価を行った。結果を表2に示す。

【0075】

【表1】

表 1

	[A] 酸とポリエステル樹脂 のモル比	[B] ハイトレル のモル比	[C] 747/747樹脂 のモル比	配合比 (重量%)			樹脂組成物のDSC				
				[A]	[B]	[C]	T _g	T _{5%}	T _{10%}	T _{15%}	T _{20%}
実施例 1	共重合 PET ¹¹ (η) = 0.80 (104%) [η] = 1.1 dl/g	ハイトレル 4057 ¹¹	ハイミラン 1707 ¹¹	80	10	10	62	122	226	7	22
実施例 2	共重合 PET ¹¹ (η) = 0.80 (104%) [η] = 1.1 dl/g	ハイトレル 4057 ¹¹	ハイミラン 1707 ¹¹	85	5	10	64	123	228	8	24
実施例 3	共重合 PET ¹¹ (η) = 0.80 (104%) [η] = 1.1 dl/g	ハイトレル 4057 ¹¹	ハイミラン 1707 ¹¹	88	2	10	66	124	230	10	27
実施例 4	共重合 PET ¹¹ (η) = 0.80 (104%) [η] = 0.80 dl/g	ハイトレル 4057 ¹¹	ハイミラン 1707 ¹¹	80	10	10	63	123	227	9	24
実施例 5	共重合 PET ¹¹ (η) = 0.80 (104%) [η] = 0.80 dl/g	ハイトレル 4057 ¹¹	ハイミラン 1707 ¹¹	85	5	10	65	125	229	10	26
実施例 6	共重合 PET ¹¹ (η) = 0.85 (154%) [η] = 0.80 dl/g	ハイトレル 4057 ¹¹	ハイミラン 1707 ¹¹	80	10	10	62	121	221	1	8
実施例 7	共重合 PET ¹¹ (η) = 0.80 (104%) [η] = 0.80 dl/g	ハイトレル 4057 ¹¹	ハイミラン 1707 ¹¹	80	10	10	68	129	238	11	28
実施例 8	共重合 PET ¹¹ (η) = 0.80 (104%) [η] = 0.80 dl/g	ハイトレル 4057 ¹¹	ハイミラン 1707 ¹¹	80	10	10	70	126	231	12	23
実施例 9	共重合 PET ¹¹ (η) = 0.80 (104%) [η] = 0.80 dl/g	ハイトレル 4057 ¹¹	ハイミラン 1707 ¹¹	80	10	10	71	-	-	-	-
実施例 10	ホモPET ¹¹ [η] = 0.85 dl/g	ハイトレル 4057 ¹¹	ハイミラン 1707 ¹¹	80	10	10	68	139	245	28	35

表1 (つづき)

	[A]	[B]	[C]	配合比 (重量%)				融解組成物のDSC				
				[A]	[B]	[C]		T _g	T _g ²⁵	T _g ⁵⁰	T _g ⁷⁵	T _g ¹⁰⁰
実施例 11	飽和ポリエステル樹脂 共重合PET ¹¹ ($\frac{[A]}{[B]} = 90/10$ %) ($\frac{[A]}{[B]} = 1.1$ dl/g)	ポリエラストマー デカン2酸 共重合ポリ エステル ¹¹	ハイミラン 1707	80	10	10		63	125	228	10	26
実施例 12	飽和ポリエステル樹脂 共重合PET ¹² ($\frac{[A]}{[B]} = 90/10$ %) ($\frac{[A]}{[B]} = 0.8$ dl/g)	ポリエラストマー デカン2酸 共重合ポリ エステル ¹²	ハイミラン 1707	80	10	10		71	129	230	14	24
実施例 13	飽和ポリエステル樹脂 共重合PET ¹³ ($\frac{[A]}{[B]} = 90/10$ %) ($\frac{[A]}{[B]} = 1.1$ dl/g)	ポリエラストマー デカン2酸 共重合ポリ エステル ¹³	ハイミラン 1706	80	10	10		66	125	234	20	29
比較例 1	飽和ポリエステル樹脂 共重合PET ¹⁴ ($\frac{[A]}{[B]} = 90/10$ %) ($\frac{[A]}{[B]} = 1.1$ dl/g)	ポリエラストマー デカン2酸 共重合ポリ エステル ¹⁴	ハイミラン 4057	90	10	-		66	127	231	21	29
比較例 2	飽和ポリエステル樹脂 共重合PET ¹⁵ ($\frac{[A]}{[B]} = 90/10$ %) ($\frac{[A]}{[B]} = 1.1$ dl/g)	ポリエラストマー デカン2酸 共重合ポリ エステル ¹⁵	ハイミラン 1707	90	-	10		70	127	233	6	28
比較例 3	飽和ポリエステル樹脂 共重合PET ¹⁶ ($\frac{[A]}{[B]} = 90/10$ %) ($\frac{[A]}{[B]} = 1.1$ dl/g)	ポリエラストマー デカン2酸 共重合ポリ エステル ¹⁶	ハイミラン 4057	50	40	10		58	115	218	2	10
比較例 4	飽和ポリエステル樹脂 共重合PET ¹⁷ ($\frac{[A]}{[B]} = 90/10$ %) ($\frac{[A]}{[B]} = 1.1$ dl/g)	ポリエラストマー デカン2酸 共重合ポリ エステル ¹⁷	ハイミラン 4057	60	10	30		60	118	220	8	15

【0077】 [A] 飽和ポリエステル樹脂

* 1) 2種以上のジカルボン酸成分を含む共重合ポリエステル

TA…テレフタル酸、IA…イソフタル酸 (ジカルボン酸成分を100モル%とする)

* 2) 2種以上のジヒドロキシ成分を含む共重合ポリエステル

EG…エチレングリコール、CHDM…シクロヘキサンジメタノール (ジヒドロキシ化合物成分を100モル%とする)

* 3) ホモPET; テレフタル酸とエチレングリコール

40 とのホモポリエステル

[B] ポリエステルエラストマー

* 4) ハイトレル4057 (東レデュポン社製); ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体

ポリエステルセグメント; 酸成分/テレフタル酸、イソフタル酸、グリコール成分/1,4-ブタンジオール、

ポリエーテルセグメント; ポリブチレンオキサライド、

* 5) デカン2酸共重合ポリエステル;

ポリエステル・ポリエステルブロック共重合体

酸成分/テレフタル酸、デカン2酸、グリコール成分/1,4-ブタンジオール、

50

[C] アイオノマー樹脂

ユボンケミカル社製、Znタイプ

*6) アイオノマー樹脂;ハイミラン1707 (三井デ
ュボンケミカル社製、Naタイプ)

【0078】

【表3】

*7) アイオノマー樹脂;ハイミラン1706 (三井デ

表2

	硫酸耐試験結果 (腐蝕出現率)	衝撃後電流試験 (mA/箇所)	密着性試験	耐水性	射出成形性	総合評価
実施例1	無	0.0~0.0	○	○	○	◎
実施例2	無	0.0~0.0	○	○	○	◎
実施例3	無	0.0~0.0	○	○	○	◎
実施例4	無	0.0~0.0	○	○	○	◎
実施例5	無	0.0~0.0	○	○	○	◎
実施例6	無	0.0~0.2	○	○	○	○
実施例7	無	0.0~0.0	△	○	○	△
実施例8	無	0.0~0.0	○	○	○	◎
実施例9	無	0.0~0.0	○	○	○	◎
実施例10	無	0.0~0.0	×	○	○	△
実施例11	無	0.0~0.1	○	○	○	○
実施例12	無	0.0~0.0	○	○	○	◎
実施例13	無	0.0~0.1	○	○	○	◎
比較例1	有	6.2~20.9	△	○	○	×
比較例2	無	4.3~5.2	△	△	○	×
比較例3	有	0.1~1.5	○	×	○	×
比較例4	無	0.0~0.5	○	△	×	×

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C08G 63/91

C08L 67/02

C09D 167/02

// (C08L 67/02

23:26)

識別記号

NLL

LNZ

PKZ

庁内整理番号

FI

技術表示箇所